

DERWENT-ACC- 1999-283825
NO:

DERWENT- 199924
WEEK:

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Powder of nickel tungsten alloy for ceramic capacitors - consists of predetermined amount of tungsten with specific mean particle diameter

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL MINING CO[SUMM]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0254420 (September 19, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11092807 A	April 6, 1999	N/A	005	B22F 009/22

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11092807A	N/A	1997JP-0254420	September 19, 1997

INT-CL (IPC): B22F001/00, B22F009/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11092807A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The powder of nickel tungsten alloy contains 5-40 wt% of tungsten having mean particle diameter of 0.1-1 μ m.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacture of nickel-tungsten alloy powder.

USE - As a material in the internal electrodes of lamination ceramic capacitors.

ADVANTAGE - The compact capacitors at lower cost is offered.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: L03 M22 P53 V01 X12

CPI-CODES: L03-B03; M22-H01; M22-H03G;

EPI-CODES: V01-B03A; V01-B03C3A; V01-B03D1G; X12-D01A;

Basic Abstract Text - ABTX (1):

NOVELTY - The powder of nickel tungsten alloy contains 5-40 wt% of tungsten having mean particle diameter of 0.1-1 μ m.

Basic Abstract Text - ABTX (2):

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacture of nickel-tungsten alloy powder.

Basic Abstract Text - ABTX (3):

USE - As a material in the internal electrodes of lamination ceramic capacitors.

Title - TIX (1):

Powder of nickel tungsten alloy for ceramic capacitors - consists of predetermined amount of tungsten with specific mean particle diameter

Standard Title Terms - TTX (1):

POWDER NICKEL TUNGSTEN ALLOY CERAMIC CAPACITOR CONSIST PREDETERMINED AMOUNT TUNGSTEN SPECIFIC MEAN PARTICLE DIAMETER

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92807

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) IntCl.[°]

識別記号

F I

B 2 2 F 9/22
1/00

B 2 2 F 9/22
1/00

H
M

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-254420

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月19日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 阿部 功

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山
株式会社新居浜研究所内

(54) 【発明の名称】 ニッケルタングステン合金粉末およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 積層セラミックコンデンサーの内部電極用電極材料に適したニッケルタングステン合金粉末およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 タングステンの含有量が5重量%以上40重量%以下であり、平均粒径が0.1 μ m以上1 μ m以下であることを特徴とするニッケルタングステン合金粉末であり、上記合金粉末は、アルカリ土類金属塩とニッケル塩とタングステン塩とを混合し、水素を含む雰囲気中で還元焙焼し、焙焼後アルカリ土類金属塩を酸により溶解除去することで得られる。前記製造方法において、アルカリ土類金属塩の混合比率は、焙焼後生成するニッケルタングステン合金粉末の重量との重量比で0.1倍以上2倍以下が好ましい。また、焙焼方法は、400℃以上800℃以下の温度で行う焙焼後に、1000℃以上1500℃以下の温度でさらに焙焼する二段焙焼であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケルとタングステンの合金粉末であって、タングステンの含有量が5重量%以上40重量%以下であり、平均粒径が0.1 μ m以上1 μ m以下であることを特徴とするニッケルタングステン合金粉末。

【請求項2】 アルカリ土類金属塩とニッケル塩とタングステン塩とを混合し、水素単独、または水素と窒素、もしくは水素とアルゴンの混合気流中で焙焼し、焙焼後アルカリ土類金属塩を酸により溶解除去することとを特徴とする、タングステンの含有率が5重量%以上40重量%以下であり、平均粒径が0.1 μ m以上1 μ m以下であるニッケルタングステン合金粉末の製造方法。

【請求項3】 アルカリ土類金属塩が、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくとも1種である請求項2記載のニッケルタングステン合金粉末の製造方法。

【請求項4】 ニッケル塩が水酸化ニッケル、酸化ニッケル、塩基性炭酸ニッケルの少なくとも1種である請求項2または3に記載のニッケルタングステン合金粉末の製造方法。

【請求項5】 タングステン塩が二酸化タングステン、三酸化タングステン、五酸化タングステンの少なくとも1種である請求項2から4のいずれかに記載のニッケルタングステン合金粉末の製造方法。

【請求項6】 アルカリ土類金属塩の混合比率を焙焼後生成するニッケルタングステン合金粉末の重量との重量比で0.1倍以上2倍以下とする請求項2から5のいずれかに記載のニッケルタングステン合金粉末の製造方法。

【請求項7】 焙焼方法が、400℃以上800℃以下の温度で行う焙焼後に、1000℃以上1500℃以下の温度でさらに焙焼する二段焙焼である請求項2から6のいずれかに記載のニッケルタングステン合金粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層セラミックコンデンサの内部電極用の電極材料として使用するニッケルタングステン合金粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、積層セラミックコンデンサは、その小型で高容量である特徴を生かし大量に生産されている。現在、製造されている積層セラミックコンデンサの内部電極の材料としては、パラジウム粉、銀-パラジウム合金粉、ニッケル粉が主に使用されており、特に、低価格化のためニッケル粉を内部電極に使用したコンデンサが主流となってきた。

【0003】積層セラミックコンデンサは、0.5～

2 μ mのニッケル等の粉末を有機成分と混合してペースト化し、得られたペーストを誘電体セラミック上にスクリーン印刷などの方法で印刷し、それをくり返して電極層と誘電体層を交互に積み重ね、それを焼成して形成されている。焼成中にニッケル等の粉末が焼結することで緻密な金属面が形成され、内部電極となる。

【0004】現在、積層セラミックコンデンサの小型化、高容量化の進行に伴い内部電極の薄層化が進んでいる。現在の主流であるニッケル粉末を使用した方法では、薄層化による使用ニッケル粉末の微細化や1層中のニッケル量の減少により焼結時の過焼結現象が発生し、電極がとぎれるなどの問題が発生している。

【0005】これは、純ニッケルの融点が1460℃程度と誘電体セラミックの焼結温度との差が少なく、微細なニッケル粉末を使用した場合焼成温度付近でニッケルの焼結が急速に進行するためである。この問題は、ニッケルの基本的な物性によるものであり純ニッケルを電極材料に用いる限り解決出来ないものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述のニッケル粉を積層セラミックコンデンサの内部電極用電極材料に用いた場合の問題点を解決するニッケルタングステン合金粉末およびその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題点をニッケルをタングステンと合金化して、高融点化することによりセラミックコンデンサの焼成温度域での過焼結現象を押さえ、内部電極の過焼結による電極とぎれなどの問題を解決する。すなわち、ニッケルとタングステンの合金粉末であって、タングステンの含有量が5重量%以上40重量%以下であり、平均粒径が0.1 μ m以上1 μ m以下であることを特徴とするニッケルタングステン合金粉末である。

【0008】また、上記合金粉末は、アルカリ土類金属塩、たとえばアルカリ土類金属酸化物、炭酸塩、水酸化物とニッケル塩とタングステン塩とを混合し、水素を含む雰囲気、たとえば水素単独、または水素と窒素、もしくは水素とアルゴンの混合気流中で焙焼し、焙焼後アルカリ土類金属塩を酸により溶解除去することで得られる。ここで使用するアルカリ土類金属塩は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくとも1種であることが好ましく、ニッケル塩は、水酸化ニッケル、酸化ニッケル、塩基性炭酸ニッケルの少なくとも1種であることが好ましく、タングステン塩は、二酸化タングステン、三酸化タングステン、五酸化タングステンの少なくとも1種であることが好ましいニッケルタングステン合金粉末の製造方法である。

【0009】前記製造方法において、アルカリ土類金属

塩の混合比率は、焙焼後生成するニッケルタングステン合金粉末の重量との重量比で0.1倍以上2倍以下が好ましい。また、焙焼方法は、400℃以上800℃以下の温度で行う焙焼後に、1000℃以上1500℃以下の温度でさらに焙焼する二段焙焼であることが好ましいニッケルタングステン合金粉末の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】一般に金属の焼結温度は、その金属の融点が高いほど高くなる。そのため、純ニッケルで過焼結が発生する温度で過焼結現象を防止するためには、合金化することで高融点となる元素を添加することが考えられる。そのために本発明では、タングステンを選択した。タングステンは、全金属元素中最高融点を有し、電気伝導性も良好であり、ニッケルとの合金化も容易なためである。

【0011】本発明においてニッケル中のタングステン品位が5重量%以下では、ニッケルの融点の上昇が少なく過焼結を防止する効果が低く、40重量%以上ではコンデンサーの製造温度域で合金粉末の焼結が進行せず良好な電極が形成されないためである。

【0012】また、ニッケルタングステン合金粉末の平均粒径が0.1μm以下では空気中で酸化が激しく、空気中で金属状態で取り扱うことが困難となり、1μm以上では、電極の層厚以上の粒径となるためコンデンサーの内部電極用には使用できない。

【0013】本発明のニッケルタングステン合金粉末は、以下のようにして得られる。本発明に用いるアルカリ土類金属塩、たとえば、アルカリ土類金属酸化物、炭酸塩、水酸化物は、それぞれ酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム単独あるいは、混合物であることが好ましい。以上のアルカリ土類金属酸化物、炭酸塩、水酸化物等を総称して以下アルカリ土類金属塩と呼ぶこととする。

【0014】アルカリ土類金属塩は、融点が2000℃以上であり、金属ニッケル、金属タングステンとの反応もない。また、アルカリ土類金属塩は、金属との濡れ性が悪いため、金属同士の焼結を防止し、生成するニッケルタングステン合金粉末が1μm以上に粗大化することを効果的に防止する。

【0015】上述のアルカリ土類金属塩の焼結防止効果を効果的に発揮させるためには、ニッケル原料とタングステン原料粉末とアルカリ土類金属塩が均一に混合されている必要がある。そのため、焙焼前の原料は、アルカリ土類金属塩とニッケル原料、タングステン原料を固体同士でボールミルなどの粉砕混合機を使用して均一に混合する方法やアルカリ土類金属塩の水溶性塩溶液とニッケルおよびタングステンの水溶性塩溶液を混合し、苛性アルカリや炭酸アルカリで共沈物を生成させる方法などで出来るだけ均一に混合する必要がある。

【0016】この混合が不十分であると焙焼後のニッケルタングステン合金粉末中のニッケルやタングステンが均一に分布せず、上記の焼結防止効果が不十分となる。また、アルカリ土類金属塩の分布が不均一であるとアルカリ土類金属塩の少ないところでは、生成ニッケルタングステン合金粉末同士の焼結が進行し粗大粒子が生成し、コンデンサーの内部電極に使用した際の短絡の原因となる。

【0017】焙焼雰囲気は、ニッケルおよびタングステン塩を還元する必要から還元剤である水素を添加し還元雰囲気とする必要がある。還元焙焼は、2段階で行うのが効果的である。1段目の還元温度が400℃以下ではニッケルの還元が不十分となり、2段目の高温焙焼時にニッケル塩とアルカリ土類金属塩が反応し、難還元性化合物を生成する。1段目の焙焼温度が800℃以上でもニッケル塩とアルカリ土類金属塩が反応し、難還元性化合物を生成する。2段目の焙焼温度が1000℃以下では、タングステンのニッケルへの拡散が不十分となり合金化が進まない。また、1500℃以上では、粒子の焼結が進行し、得られるニッケルタングステン合金粉末が粗大となる。

【0018】アルカリ土類金属塩の混合比率が焙焼後生成するニッケルタングステン合金粉末の重量との重量比で0.1倍以下では、焙焼中のニッケルタングステン合金粉末の焼結や融着を防止できず、得られるニッケルタングステン合金粉末が粗大化する。2倍以上では、焼結や融着の防止効果に向上が見られず、後工程でのアルカリ土類金属塩の溶解に使用する酸量が増加するだけである。

【0019】アルカリ土類金属塩を溶解する際に使用する酸は、アルカリ土類金属塩を溶解可能な酸ならば有機、無機問わず使用可能であるが、工業的には、安価な硫酸もしくは塩酸が適当である。

【0020】本発明の製造方法で得られるニッケルタングステン合金粉末は、タングステンを含有することで純ニッケルよりも融点が増し、セラミックコンデンサーの製造温度範囲において純ニッケルよりも焼結性が低下し、微小粒径のものであっても過焼結現象が発生しない。

40 【0021】

【実施例】

(実施例1) 試薬無水タングステン酸6.3gと試薬塩基性炭酸ニッケル102gと試薬水酸化マグネシウム50gとを1リットルの純水中に懸濁させ、直径5mmのジルコニアボールを使用して12時間粉砕混合を行い、ボールを分離して懸濁液を得た。得られた懸濁液を吸引ろ過でろ別し、残さを80℃で12時間大気乾燥を行った。

50 【0022】得られた乾燥物を乳鉢で塊砕し水素気流中450℃で1時間焙焼を行い、その後1200℃に昇温

し2時間保持した。焙焼後に得られた焙焼物を1リットルの純水中に懸濁させ、86gの試薬1級硫酸を純水200mlで希釈した溶液を添加して30分間攪拌し、マグネシウム塩を溶解した。マグネシウム塩の溶解後吸引ろ過し、ろ別したニッケルタングステン粉末は、1リットルの純水で2回水洗し、60℃12時間真空乾燥を行った。

【0023】以上の操作で48gのニッケルタングステン粉末を得た。得られたニッケルタングステン粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約0.3μmの球状の粉末であった。

【0024】また、得られたニッケルタングステン合金粉末をベークライト樹脂で固結し、研磨を行ってニッケルタングステン粉末の断面を日立製X-650EPMA装置で観察しニッケルとタングステンの分布を調査した。その結果、ニッケルとタングステンが均一に分布していることが確認された。得られた粉末中のニッケル、タングステンの分析品位は、それぞれ90%と9.2%であった。

【0025】また、焼結性の試験として得られた粉末を10g採取し、1t/cm²の圧力下で直径19mm、厚さ6.7mmのタブレットに成型し、1100℃で1時間不活性気流中で焼成して焼結によるタブレットの収縮率を測定したところ、収縮率は30%であった。

【0026】(実施例2) 試薬無水タングステン酸12.6gと試薬塩基性炭酸ニッケル91gと試薬水酸化マグネシウム75gを実施例1と同様に純水中に懸濁させ、粉碎混合を行い、ろ別し、大気乾燥を行った。得られた乾燥物を乳鉢で塊砕し水素気流中450℃で1時間焙焼を行い、その後1300℃に昇温し2時間保持した。焙焼後に得られた焙焼物を1リットルの純水中に懸濁させ、129gの試薬1級硫酸を純水400mlで希釈した溶液を添加して30分間攪拌し、マグネシウム塩を溶解させた。マグネシウム塩の溶解後吸引ろ過し、ろ別したニッケルタングステン粉末は、1リットルの純水で2回水洗し、60℃で12時間真空乾燥を行った。

【0027】以上の操作で47gのニッケルタングステン粉末を得た。得られたニッケルタングステン粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約0.5μmの球状の粉末であった。

【0028】また、得られたニッケルタングステン合金粉末を実施例1と同様にEPMA装置で観察しニッケルとタングステンの分布を調査した。その結果、ニッケルとタングステンが均一に分布していることが確認された。得られた粉末中のニッケル、タングステンの分析品位は、それぞれ81%と18.4%であった。

【0029】また、実施例1と同様に粉末を10g採取し、直径19mm、厚さ6.5mmのタブレットに成型し、1100℃で1時間不活性気流中で焼成して焼成によるタブレットの収縮率を見た。収縮率は、27%であ

った。

【0030】(実施例3) 試薬無水タングステン酸25.2gと試薬塩基性炭酸ニッケル68.2gと試薬水酸化マグネシウム100gを実施例1と同様に純水中に懸濁させ、粉碎混合を行い、ろ別し、大気乾燥を行った。

【0031】得られた乾燥物を乳鉢で塊砕し水素気流中450℃で1時間焙焼を行い、その後1500℃に昇温し2時間保持した。焙焼後に得られた焙焼物を1リットルの純水中に懸濁させ172gの試薬1級硫酸を純水400mlで希釈した溶液を添加して、30分間攪拌し、マグネシウム塩を溶解した。マグネシウム塩の溶解後吸引ろ過し、ろ別したニッケルタングステン粉末は、1リットルの純水で2回水洗し、60℃で12時間真空乾燥を行った。

【0032】以上の操作で47gのニッケルタングステン粉末を得た。得られたニッケルタングステン粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約0.2μmの球状の粉末であった。

【0033】また、得られたニッケルタングステン合金粉末を実施例1と同様にEPMA装置で観察しニッケルとタングステンの分布を調査した。その結果、ニッケルとタングステンが均一に分布していることが確認された。得られた粉末中のニッケル、タングステンの分析品位は、それぞれ61%と38.0%であった。

【0034】また、実施例1と同様に粉末を10g採取し、直径19mm、厚さ6.8mmのタブレットに成型し、1100℃で1時間不活性気流中で焼成して焼成によるタブレットの収縮率を測定したところ、収縮率は、25%であった。

【0035】(実施例4) 試薬無水タングステン酸12.6gと試薬塩基性炭酸ニッケル91gと試薬水酸化カルシウム75gを実施例1と同様に純水中に懸濁させ、粉碎混合を行い、ろ別し、大気乾燥を行った。

【0036】得られた乾燥物を乳鉢で塊砕し水素気流中450℃で1時間焙焼を行い、その後1300℃に昇温し2時間保持した。焙焼後に得られた焙焼物を1リットルの純水中に懸濁させ、220gの試薬1級36%塩酸を添加して30分間攪拌し、カルシウム塩を溶解した。カルシウム塩の溶解後吸引ろ過し、ろ別したニッケルタングステン粉末は、1リットルの純水で2回水洗し、60℃で12時間真空乾燥を行った。

【0037】以上の操作で46gのニッケルタングステン粉末を得た。得られたニッケルタングステン粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約0.3μmの球状の粉末であった。

【0038】また、得られたニッケルタングステン合金粉末を実施例1と同様にEPMA装置で観察しニッケルとタングステンの分布を調査した。その結果、ニッケルとタングステンが均一に分布していることが確認され

7

た。得られた粉末中のニッケル、タングステンの分析品位は、それぞれ81%と18.3%であった。

【0039】また、実施例1と同様に粉末を10g採取し、直径19mm、厚さ6.6mmのタブレットに成型し、1100℃で1時間不活性気流中で焼成して焼成によるタブレットの収縮率を測定したところ、収縮率は、26%であった。

【0040】(比較例)市販のカーボニルニッケル粉末(平均粒径約1 μ m)を10g採取し、実施例1と同様に直径19mm、厚さ6.8mmのタブレットに成型 10

8

し、1100℃で1時間不活性気流中で焼成して焼成によるタブレットの収縮率を測定したところ、収縮率は、38%であった。

【0041】

【発明の効果】本発明によって、タングステンの含有量が、5重量%以上40重量%以下であり、平均粒径が0.1 μ m以上1 μ m以下である積層セラミックコンデンサー用に適したニッケルタングステン合金粉末が得られる。